

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-162511

(43)公開日 平成11年(1999)6月18日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40

A
Z
J
C
D

2/02
4/02

2/02
4/02

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-263140

(22)出願日 平成10年(1998)9月17日

(31)優先権主張番号 特願平9-254802

(32)優先日 平9(1997)9月19日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 森 彰一郎
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者 マーク デシャンプ
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者 古田土 稔
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74)代理人 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【課題】 低温特性および長期安定性に優れ、二次電池として利用する場合にはサイクル特性に優れている非水系電解液電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムを活物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、前記有機溶媒としてS-O結合を有する化合物（例えばジメチルサルファイト、エチレンサルファイト、スルファラン、スルフォレン、1,3-プロパンスルトン等）を含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が弁金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池。

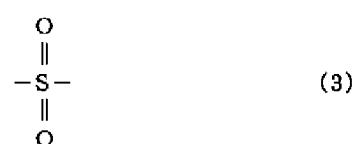
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを活物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、前記有機溶媒として、式(1)で表される化合物を少なくとも一種類含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が弁金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池。

【化1】 $R_1 - A - R_2$ (1)

(式中、 R_1 および R_2 は各々独立して、アリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 R_1 と R_2 は互いに結合して $-A-$ とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成し、 A は式(2)～(5)のいずれかで表される構造を有する)

【化2】



【請求項2】 前記式(1)において、 R_1 および R_2 が各々独立して、フェニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であるか、 R_1 と R_2 は互いに結合して $-A-$ とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成することを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液電池。

【請求項3】 前記弁金属またはその合金が、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta およびこれらの金属を含む合金からなる群から選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解液電池。

【請求項4】 前記弁金属またはその合金が、Al または Al 合金であることを特徴とする請求項3に記載の非水系電解液電池。

【請求項5】 前記負極が、リチウムを吸蔵および放出

可能な炭素質材料、リチウムを吸蔵および放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属およびリチウム合金からなる群から選択される1以上の材料を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【請求項6】 前記正極が、リチウムを吸蔵および放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物材料、リチウムを吸蔵および放出可能な遷移金属酸化物材料および炭素質材料からなる群から選択される1以上の材料を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【請求項7】 前記溶質が、LiClO₄、LiP
F₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃
SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN
(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂) および LiC(C
F₃SO₂)₃ からなる群から選択される1以上のリチウム塩であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【請求項8】 前記有機溶媒中の式(1)で表される化合物の含有量が、0.05～100v/o 1%であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【請求項9】 前記非水系電解液中の溶質濃度が、0.5～2.0モル/リットルであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液電池に関する。特に、低温特性および長期安定性が優れ、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム電池が注目されている。また、リチウム電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。このようなリチウム電池の電解液の溶媒として、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のカーボネート類やエステル類の非水系有機溶媒が用いられている。

【0003】これらの中でもプロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、リチウム塩系溶質(電解質)をよく溶かし、低温下においても高い電気伝導率を示すなど電解液の主溶媒として優れた性能を有している。しかしながら、プロピレンカーボネートを単独で用いると電解液の粘度が高くなり過ぎ、特に低温での放電特性が著しく低下してしまう。このためプロピレンカーボネートに1,2-ジメトキシエタンを混合した混合溶媒が用いられているが、1,2-ジメトキシエタンは沸点が低いために、長期安定性や安全性の面で問題がある。

【0004】また、プロピレンカーボネートを用いた二

次電池は、電極材の種類によってはガス発生等の問題をともなうことがある。例えば、種々の黒鉛系電極材を単独で使用したり、リチウムを吸蔵および放出し得る電極材と黒鉛系電極材とを混合して負極として使用すると、プロピレンカーボネートが黒鉛電極表面で激しく分解するため黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵・放出ができないことが知られている(7th International Symposium on Li Batteries, P259, 1995年)。

【0005】そこで現在では、このような分解反応が比較的少ないエチレンカーボネートが電解液の溶媒として多用されている。エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べて凝固点が高い(36.4°C)ために単独で用いられることはなく、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジメキシエタン、ジオキソラン等の低粘度溶媒と混合して用いられている(「機能材料」、第15巻、4月号、第48頁、1995年)。しかし、低粘度溶媒は一般に沸点が低いため大量に添加すると電池内の蒸気圧が高くなり、溶媒の漏洩による安全性の低下が懸念される。また、低温下では、電解液の固化や導電率の低さが問題になることが多い。このような状況下で、リチウム二次電池用の電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒などが用いられている。しかし、これらの電解液を用いた電池でもサイクル特性等が不十分であるという問題がある。

【0006】これらの問題点を改善するために、サルファイト化合物を溶媒として用いることが提案されている(例えば、特開平6-302336号公報、特開平7-122295号公報、特開平8-96851号公報、特開平9-120837号公報など)。これらの公報では、サルファイト化合物を用いた電解液は、電気伝導率が高く、低粘度であるため、電池の低温特性等が良好であると報告されている。また二次電池におけるサイクル特性の向上という点からスルフォラン化合物を溶媒として用いることも提案されている(例えば、特開平3-152879号公報)。しかしながら、サルファイト化合物やスルフォラン化合物等のS-O結合を有する化合物を電解液に使用すると、電池が正常に作動しないことが見い出されている。特に、二次電池におけるサイクル特性の低下が著しく、実用化するためにはなお改善の余地が残されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術の状況に鑑みて、本発明は非水系電解液の溶媒として好ましい化合物を選択し、その機能が電池において十分に発揮される条件を見出すことを解決すべき課題とした。具体的には、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液電池を提供することを解決すべき課題とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するためには、鋭意検討を行った結果、本発明者はS-O結合を有する特定の化合物を非水系電解液の溶媒として選択し、かつ電解液が接触する正極集電体および外缶の材質を特定することによって、極めて優れた特性を有する非水系電解液電池を提供し得ることを見出した。

【0009】すなわち本発明は、リチウムを活物質とする負極、正極、溶質および有機溶媒からなる非水系電解液、セパレータおよび外缶を備えた非水系電解液電池において、前記有機溶媒として、式(1)で表される化合物を少なくとも一種類含み、前記正極に用いた集電体の材質および前記外缶の正極側における電解液との接液部分の材質が弁金属またはその合金であることを特徴とする非水系電解液電池を提供する。

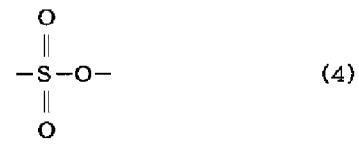
【0010】

【化3】 $R_1 - A - R_2$ (1)

(式中、 R_1 および R_2 は各々独立して、アリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 R_1 と R_2 は互いに結合して-A-とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成し、Aは式(2)～(5)のいずれかで表される構造を有する)

【0011】

【化4】



【0012】本発明で使用する弁金属またはその合金は、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Taおよびこれらの金属を含む合金であるのが好ましく、AlまたはAl合金であるのがより好ましい。負極材料は、リチウムを吸蔵および放出可能な黒鉛などの炭素質材料、リチウムを吸蔵および放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属およびリチウム合金から選択しうる。正極材料は、リチ

ウムを吸収および放出可能なりチウム遷移金属複合酸化物材料、遷移金属酸化物材料および炭素質材料から選択しうる。溶質としては、 LiC_1O_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ を例示することができる。有機溶媒中の式(1)で表される化合物の含有量は0.05~1.00vo%の範囲内に設定するのが好ましい。また、電解液の溶質濃度は0.5~2.0モル/リットルに設定するのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の非水系電解液電池の実施形態について詳細に説明する。本発明の非水系電解液電池は、電解液の有機溶媒として、式(1)で表される化合物を少なくとも一種類含むことを必須要件とする。式(1)で表される化合物の R_1 および R_2 は、各々独立してアリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、もしくはアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を表すか、 R_1 と R_2 は互いに結合して-A-とともに不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成する。

【0014】 R_1 および R_2 がとりうるアルキル基は、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基を挙げることができる。アルキル基の置換基となるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基およびアントラニル基などを挙げることができるが、フェニル基が好ましい。また、アルキル基の置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子を好ましく用いることができる。これらの置換基はアルキル基に複数個置換していくてもよく、またアリール基とハロゲン原子がともに置換していくてもよい。

【0015】 R_1 と R_2 が互いに結合して-A-とともに形成する環状構造は、4員環以上であり、二重結合または三重結合を含んでいてもよい。 R_1 と R_2 が互いに結合して形成する結合基として、例えば-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(H₂)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH-、-CH=CH-、-CH=CHCH₂-、-CH=CHCH₂CH₂-、-CH₂CH=CHCH₂-、-CH₂CH₂C≡CCH₂CH₂-を例示することができる。これらの1以上の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基などによって置換されていてもよい。

【0016】Aが式(2)で表される構造を有する化合物の具体例として、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、エチルメチルサルファイト、メチルプロピルサルファイト、エチルプロピルサルファイト、ジフェニルサルファイト、メチルフェニルサルファイト、エチ

ルサルファイト、ジベンジルサルファイト、ベンジルメチルサルファイト、ベンジルエチルサルファイト等の鎖状サルファイト；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト、1-メチル-2-フェニルエチレンサルファイト、1-エチル-2-フェニルエチレンサルファイト等の環状サルファイト；およびこれらの鎖状サルファイトや環状サルファイトのハロゲン化物を挙げができる。

【0017】Aが式(3)で表される構造を有する化合物の具体例として、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、ベンジルメチルスルホン、ベンジルエチルスルホン等の鎖状スルホン；スルフォラン、2-メチルスルフォラン、3-メチルスルフォラン、2-エチルスルフォラン、3-エチルスルフォラン、2,4-ジメチルスルフォラン、スルフォレン、3-メチルスルフォレン、2-フェニルスルフォラン、3-フェニルスルフォラン等の環状スルホン；および上記鎖状スルホンや環状スルホンのハロゲン化物等を挙げができる。

【0018】Aが式(4)で表される構造を有する化合物の具体例として、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸フェニル、エタンスルホン酸フェニル、プロパンスルホン酸フェニル、ベンジルスルホン酸メチル、ベンジルスルホン酸エチル、ベンジルスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ベンジル、エタンスルホン酸ベンジル、プロパンスルホン酸ベンジル等の鎖状スルホン酸エステル；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、3-フェニル-1,3-ブタンスルトン、4-フェニル-1,4-ブタンスルトン等の環状スルホン酸エステル；および上記鎖状スルホン酸エステルや環状スルホン酸エステルのハロゲン化物を挙げができる。

【0019】Aが式(5)で表される構造を有する化合物の具体例として、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルプロピル、硫酸エチルプロピル、硫酸メチルフェニル、硫酸エチルフェニル、硫酸フェニルプロピル、硫酸ベンジルメチル、硫酸ベンジルエチル等の鎖状硫酸エステル；エチレングリコール硫酸エステル、1,2-プロパンジオール硫酸エステル、1,3-ブタンジオール硫酸エステル、1,2-ブタンジオール硫酸エステル、1,3-ブタンジオール硫酸エステル、2,3-ブタンジオール硫酸エステル、フェニルエチレングリコール硫酸エステル、メチルフェニルエチ

レングリコール硫酸エステル、エナルフェニルエチレングリコール硫酸エステル等の環状硫酸エステル；および上記鎖状硫酸エステルや環状硫酸エステルのハロゲン化合物を挙げることができる。

【0020】これらの式(1)で表される化合物は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。二種類以上の化合物を組み合わせて使用する場合は、Aの構造が異なる化合物を混合して使用することもできる。非水系電解液中の有機溶媒に含まれる式(1)の化合物量は、0.05～100v○1%の範囲内であるのが好ましい。式(1)で表される化合物の中には室温で固体のものもあるが、その場合は使用する有機溶媒への飽和溶解量以下、好ましくは飽和溶解量の60重量%以下、より好ましくは飽和溶解量の30重量%以下の範囲で使用する。式(1)の化合物の含有量が0.05v○1%になると、本発明の効果が明確に現れない傾向がある。なお、本明細書において「～」を用いて記載される範囲はその前後に記載される数値を含むものである。

【0021】非水系電解液中の有機溶媒には式(1)で表される化合物以外の溶媒も使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；アーブチロラクトン、アーバレロラクトン等の環状エステル類；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン等の環状エーテル類；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類；リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン等の環状リン酸エステル；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の鎖状リン酸エステル；これらの化合物のハロゲン化合物；および式(1)で表される化合物以外の含硫黄有機溶媒などを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】非水系電解液に用いる溶質としては、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩；LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)およびLiC(CF₃SO₂)₃等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。溶質であるリチウム塩の電解液中におけるモル濃度は、0.5～2.0モル/リットルの範囲内であることが望ましい。モル濃度が0.5モル/リットル未満もしくは2.0モル/リットルを越えると、電解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下する傾向がある。

【0023】本発明の非水系電解液電池を構成する負極は、リチウムを活物質とする負極である。本明細書において、「リチウムを活物質とする」とは、リチウム金属、リチウム化合物またはリチウムイオンが電極反応に関与することを意味する。負極を構成する材料としては、例えば様々な条件下で有機物を熱分解した分解生成物、難黒鉛性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；および種々のリチウム合金を使用することができる。これらの負極材料は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】これらの負極材料を用いて、負極を製造する方法は特に制限されない。例えば、負極材料に必要に応じて接着材、導電材、溶媒等を加えてスラリー状にし、集電体の基板に塗布して乾燥することによって電極を製造することができる。また、該電極材料をそのままロール成形してシート状に成形したり、圧縮成形等によってペレット状に成形することもできる。

【0025】電極の製造に使用する接着材は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子；スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物；スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン(炭素数2～12)共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子を例示することができる。

【0026】また、接着材として、特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエビクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アーブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材

料は組み合わせて使用してもよい。

【0027】負極材料と上記の結着材との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、纖維状の結着材が負極材料の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着材の層が粒子表面に付着した形態などが挙げられる。負極材料の粉体に対する上記結着材の混合割合は、負極材料に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。30重量%を超える量の結着材を添加すると電極の内部抵抗が大きくなる傾向にあり、逆に0.1重量%未満の量の結着材では集電体と負極材料の結着性が劣る傾向にある。

【0028】また、負極材料と結着材との混合に際して、導電材を併せて混合してもよい。使用する導電材の種類は特に制限されないため、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電材としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。導電材の平均粒径は1μm以下であるのが好ましい。

【0029】導電材の混合割合は、負極材料に対して好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～15重量%にする。導電材の混合割合を30重量%以下にすることによって単位体積あたりの電極の充放電容量を比較的高くすることができる。また、導電材の混合割合を0.1重量%以上にすることによって導電材同士の導電バスを電極内に十分に形成することができる。

【0030】少なくとも負極材料と結着材を含む上記混合物は、電極の使用目的に応じて集電体上に適用する。適用する集電体の形状は特に制限されず、負極の使用態様などに応じて適宜決定することができる。例えば、円柱状、板状、コイル状の集電体を使用することができる。集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属であるのが好ましく、これらの中では薄膜に加工しやすく安価であることから銅箔を使用するがより好ましい。

【0031】集電体への適用は、当業者に公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばダイコーダーやドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、ローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、電極を作製することができる。

【0032】本発明の非水系電解液電池を構成する正極には、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸

取・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、LiFeO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄およびこれらの非定比化合物、MnO₂、TiS₂、FeS₂、Nb₃S₄、Mo₃S₄、CoS₂、V₂O₅、P₂O₅、CrO₃、V₃O₃、TeO₂、GeO₂等を用いることができる。正極の製造方法は特に制限されず、上記の負極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0033】本発明で用いる正極集電体には、弁金属またはその合金を用いる。本明細書において「弁金属」とは、公知の用語と同じ意味であって、すなわち電解液中の陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する金属を意味する。弁金属としては、IIIa、IVa、Va族(3B、4B、5B族)に属する金属およびこれらの合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Taおよびこれらの金属を含む合金などを例示することができ、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAlおよびその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

【0034】弁金属は表面が酸化被膜で覆われているため電解液との接液部分において、式(1)で表される化合物が酸化分解するのを有効に防止することができる。これに対して、ステンレスなどの弁金属以外の金属材料を用いた場合には、S-O結合を有する化合物の酸化分解反応を防止することができない。したがって、本発明によれば、一次電池では長期保存性、二次電池ではサイクル特性を有効に高めることができると。

【0035】正極集電体と同様に、外缶の正極側における電解液との接液部分についても弁金属またはその合金を使用する。外缶全体を弁金属またはその合金で構成してもよいし、接液部分だけを弁金属またはその合金で保護してもよい。前者の例として、AlやAl合金を外缶とする例を挙げることができる。また、後者の例として、電池の外缶として好適に用いられるステンレスの接液部分をAlやAl合金で保護した例を挙げができる。弁金属で保護する方法としては、メッキや箔で保護する方法を例示することができる。なお、本明細書で用いている「外缶」という用語には、電池内部に収納されているリード線や電池内部の内圧が上昇したときに作動する安全弁等の部分も含まれる。

【0036】本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状は特に制限されない。セパレーターは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレーターは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

【0037】上記の非水系電解液、負極、正極、外缶およびセパレータを用いて非水系電解液電池を製造する方法は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。本発明の非水系電解液電池には、非水系電解液、負極、正極、外缶およびセパレータの他に必要に応じて、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。その製法は、例えば外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。電池の形状は特に制限されず、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等にすることができる。

【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0039】(実施例1～13) 正極材料であるLiC_{0.02}(90重量部)にカーボンブラック(6重量部)およびポリフッ化ビニリデン(4重量部)を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリーにした。このスラリーを、正極集電体である厚さ20μmのA1箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて正極とした。

【0040】負極材料である人造黒鉛粉末(ティムカル社製、商品名:KS-44)(90重量部)にポリフッ化ビニリデン(10重量部)を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状にした。このスラリーを負極集電体である厚さ18μmの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いて負極とした。

【0041】電解液については、エチレンサルファイト(ES)、ジメチルサルファイト(DMS)、スルフォ

ラン(SLA)、スルフォレン(SLE)、1,3-アプロパンスルトン(PSL)、環状カーボネートであるエチレンカーボネート(EC)、鎮状カーボネートであるジエチルカーボネート(DEC)、環状エステルであるγ-ブチロラクトン(GBL)、鎮状エステルであるプロピオン酸メチル(MP)、環状エーテルであるテトラヒドロフラン(THF)、鎮状エーテルであるジメトキシエタン(DME)を表1に示す組成で混合した溶媒に、溶質として十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットルになるように乾燥アルゴン雰囲気下で溶解することによって調製した。

【0042】これらの正極、負極、電解液を用いて、図1に示すコイン型非水系電解液電池を乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。すなわち、正極1と負極2とを、それぞれステンレス製の正極缶(外缶)3と封口板4に収容し、電解液を含浸させたポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレーター5を介して積層した。このとき正極側の接液部分の材質を弁金属とするために、前もって正極缶3の内側をA1箔6で覆ったものを使用した。続いて、正極缶3と封口板4とをガスケット7を介してかしめ密封して、コイン型電池を作製した。

【0043】(比較例1～9) 内側をA1箔6で覆っていない正極缶を用いた点を除いて、上記実施例1～5および10～13と同様にしてコイン型電池を作製した。実施例1～13および比較例1～9の各電池を25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行った。それぞれの電池における1サイクル目の負極重量あたりの充電容量と放電容量を表1に示す。また、実施例2および比較例2の充放電サイクルにともなう負極重量あたりの放電容量の変化を図2に示し、実施例13および比較例9の充放電サイクルにともなう負極重量あたりの放電容量の変化を図3に示す。

【0044】

【表1】

	溶媒組成(体積%)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例1	ES=100	243	153
比較例1	ES=100	1143	2
実施例2	ES:EC=50:50	287	220
比較例2	ES:EC=50:50	410	20
実施例3	ES:DEC=50:50	230	90
比較例3	ES:DEC=50:50	240	47
実施例4	ES:DEC=20:80	310	192
比較例4	ES:DEC=20:80	350	95
実施例5	ES:DEC=1:99	250	176
比較例5	ES:DEC=1:99	95	40
実施例6	ES:GBL=50:50	262	128
実施例7	ES:MP=50:50	273	182
実施例8	ES:THF=50:50	297	228
実施例9	ES:DME=50:50	273	203
実施例10	DMS:EC=50:50	394	122
比較例6	DMS:EC=50:50	598	87
実施例11	S LA:DEC=50:50	363	219
比較例7	S LA:DEC=50:50	358	185
実施例12	S LE:EC:DEC=10:45:45	320	49
比較例8	S LE:EC:DEC=10:45:45	206	0
実施例13	PSL:EC:DEC=10:45:45	289	244
比較例9	PSL:EC:DEC=10:45:45	281	231

【0045】表1、図2および図3から明らかなように、正極側の接液部分の材質がステンレス等の場合には、電解液に含まれている式(1)で表される化合物の酸化分解反応が進行するために十分な放電容量を得ることができない。それに対して、正極側の接液部分の材質がA1である場合には、該酸化分解が抑制され、放電容量およびサイクル特性が著しく改善されている。

【0046】

【発明の効果】電解液の有機溶媒として式(1)で表される化合物を選択し、正極集電体および正極側外缶の電解液との接液部分に弁金属またはその合金を使用することによって、低温特性および長期安定性に優れ、二次電池の場合にはサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。この非水系電解液電池は、電気製品やエネルギー貯蔵設備などに幅広く応用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型電池の構造例を示す断面図である。

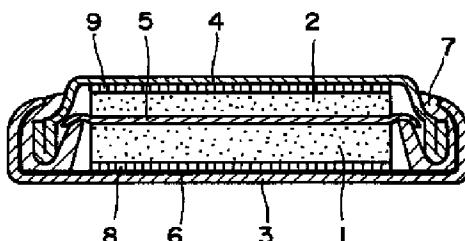
【図2】本発明の実施例2および比較例2の非水系電解液電池の充放電サイクルと放電容量との関係を示す図である。

【図3】本発明の実施例13および比較例9の非水系電解液電池の充放電サイクルと放電容量との関係を示す図である。

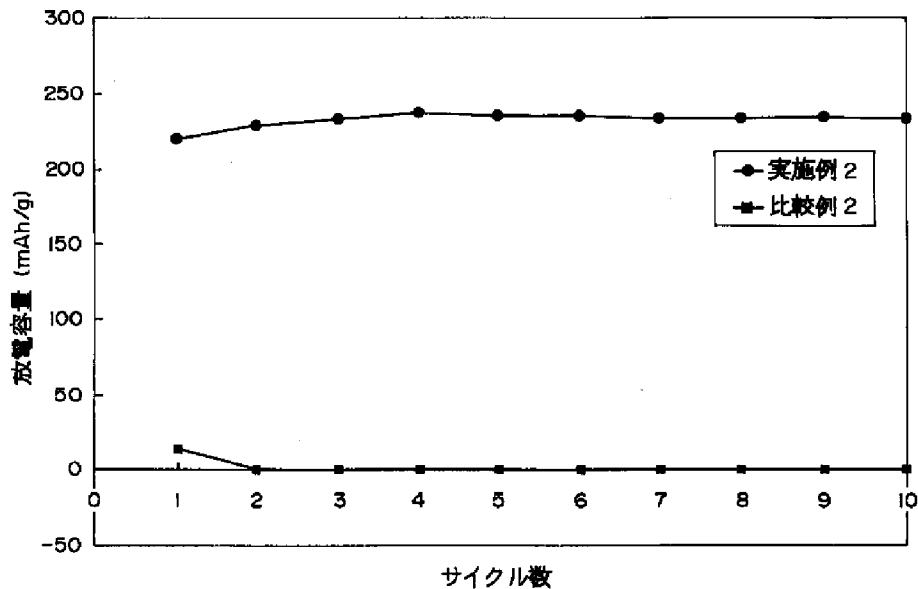
【符合の説明】

- 1： 正極
- 2： 負極
- 3： 正極缶(外缶)
- 4： 封口板
- 5： セパレータ
- 6： A1箔
- 7： ガスケット
- 8： 正極集電体
- 9： 負極集電体

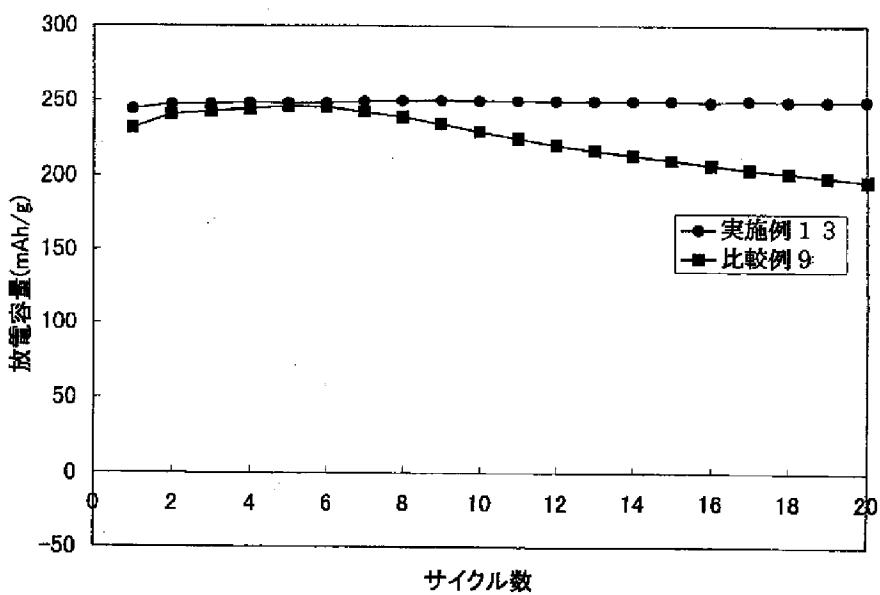
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 島 紀子
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 三菱化学株式会社筑波研究所内